RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) Nº de publication :

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

No d'enr gistrement national :

97 09617

2 766 843

(51) Int CI6: C 22 C 38/38

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

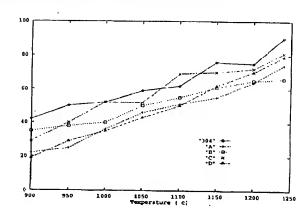
- (22) Date de dépôt : 29.07.97.
- 30) Priorité :

- Demandeur(s): USINOR SOCIETE ANONYME FR et UGINE SAVOIE FR.
- Date de mise à la disposition du public de la demande : 05.02.99 Bulletin 99/05.
- (56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule
- 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- (72) Inventeur(s): CHESSERET LAURENT et HAUSER JEAN MICHEL.
- (73) Titulaíre(s) :
- (74) Mandatalre(s):

ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE COMPORTANT UNE TRES FAIBLE TENEUR EN NICKEL.

Acier inoxydable austénitique comportant une teneur très faible en nickel, de composition pondérale suivante: carbone < 0, 1% 0, 1% < silicium < 1% 5% < manganèse < 9% 0, 1 < nickel < 2% 13% < chrome < 19% 1% < cuivre < 4%

0, 1% < azote < 0, 40% 5 10-4% < bore < 50. 10⁻⁴% phosphore < 0, 05%, soufre < 0, 01%.



ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE COMPORTANT UNE TRES FAIBLE TENEUR EN NICKEL

L'invention concerne un acier inoxydable austénitique comportant une teneur très faible en nickel.

Les aciers inoxydables sont classés par grandes familles en fonction de leur structure métallurgique. Les aciers austénitiques sont des aciers comportant généralement dans leur composition pondérale une teneur en nickel supérieure à 3%. Par exemple, un acier austénitique N° 1.4301 de la norme NF EN 10 088 (AISI 304) comporte dans sa composition plus de 8% de nickel.

Le coût élevé de l'élément nickel et les variations incontrôlables de son prix orientent les sidérurgistes à mettre au point des aciers austénitiques dont la composition ne comporte pas de nickel ou bien en comporte très peu.

Le but de l'invention est de réaliser un acier austénitique dit « à très basse teneur en nickel » présentant notamment des propriétés mécaniques et de soudage équivalentes, et même supérieures à celles des aciers austénitiques comportant une teneur élevée en nickel.

Les directives internationales orientent vers une baisse du relargage en nickel des matériaux, notamment dans le domaine de l'eau et du contact cutané.

L'objet de l'invention est un acier austénitique comportant une teneur très faible en nickel, caractérisé en la composition pondérale suivante :

25 carbone < 0,1%

0,1% < silicium < 1%

5% < manganèse < 9%

0,1% < nickel < 2%

13% < chrome < 19%

30 1% < cuivre < 4%

0,1% < azote < 0,40%,

5 10⁻⁴% < bore < 50.10⁻⁴%

5

10

15

phosphore < 0,05%,

soufre < 0.01%.

Les autres caractéristiques de l'invention sont :

- la composition satisfait à la relation définissant un indice ferritique IF1:

$$IF_1 = 0.034x^2 + 0.284x - 0.347 < 20$$
 avec

$$x = 6,903.[-6,998 + Cr\% - 0,972.(Ni\% + 21,31 N\% + 20,04.C\% + 0,46.Cu\% + 0,08.Mn\%)]$$

- la composition satisfait à la relation suivante utilisant un indice 10 de stabilité martensitique IS :

IS =
$$0.0267.x^2 + 0.4332 \times -3.1459 < 20 \text{ avec}$$
:
 $x = 250.4 - 205.4.C\% - 101.4.N\% - 7.6.Mn\% - 12.1.Ni\% - 6.1.Cr\% - 13.3.Cu\%.$

- l'acier comporte dans sa composition moins de 1% de nickel.
- de 15% à 17% de chrome.
 - moins de 0,08% de carbone.
 - de 0,5% à 0,7% de silicium.
 - moins de 2% de molybdène.
 - moins de 0,0020% de soufre.
- il comporte, en outre, dans sa composition, moins de 0,010%
 à 0,030% d'aluminium et de 5.10⁻⁴% à 20.10⁻⁴% de calcium.

La description qui suit, complétée par la figure annexée, le tout donné à titre d'exemple non limitatif, fera mieux comprendre l'invention.

La figure unique présente des caractéristiques de striction en fonction de la température pour différents aciers.

L'acier austénitique selon l'invention est élaboré en limitant la teneur en nickel de la composition. L'effet austénitisant, habituellement attribué à l'élément nickel, doit nécessairement être compensé par des éléments gamagènes comme le manganèse, le cuivre, l'azote et le carbone et il est nécessaire de réduire, dans la

25

mesure du possible, les teneurs en éléments alphagènes tels que le chrome, le molybdène et le silicium.

L'acier selon l'invention a une solidification de type ferritique. La ferrite de solidification régresse en austénite, lors du refroidissement de l'acier, à la suite de la coulée. Au stade de la coulée, l'acier étant refroidi, la teneur en ferrite résiduelle en pourcentage volumique est approximativement donnée par l'indice suivant établi expérimentalement :

$$IF_2 = 0.1106.x^2 + 0.0331.x + 0.403$$
 avec

x = 2.52.[-7.65 + Cr% + 0.03.Mn% - 0.864.(Ni% + 16.10.C% + 19.53.N% + 0.35.Cu%)]

A ce stade, la teneur en ferrite des aciers selon l'invention est inférieure à 5%.

L'acier est ensuite réchauffé pour laminage à chaud à 1240°C pendant 30 mn. On constate que la teneur en ferrite est alors représentée par la relation :

$$IF_1 = 0.034.x^2 + 0.284.x - 0.347$$
 avec

x = 6.903.[-6.998 + Cr% - 0.972.(Ni% + 21.31.N% + 20.04.C% + 0.46.Cu% + 0.08.Mn%)]

L'acier selon l'invention contient moins de 20% de ferrite après réchauffage de 30 mn à 1240°C.

Après laminage à chaud et traitement hypertrempe à 1100°C pendant 30 mn, l'acier selon l'invention présente un pourcentage de ferrite inférieur à 5%. On obtient après corroyage à chaud, recuit, corroyage à froid et recuit, un acier ne comportant que quelques traces de ferrite résiduelle.

La mesure de la proportion austénite/ferrite a été évaluée par aimantation à saturation ou par analyse par diffraction des rayons X.

Du point de vue du rôle des éléments contenus dans la composition, le carbone est limité a une teneur inférieure à 0,1% pour éviter une sensibilisation de l'acier à la corrosion intergranulaire après traitement à des températures comprises entre 550°C et 800°C. De

5

15

20

25

4

préférence, la teneur en carbone est inférieure à 0,08% pour la même raison.

L'azote et le carbone ont un effet semblable sur le mode de solidification, l'équilibre des phases ferrite et austénite et la stabilité de l'austénite vis-à-vis de la formation de martensite, bien que l'azote ait un caractère légèrement plus austénitisant que le carbone.

Le manganèse accroît la solubilité de l'azote. Une teneur minimale de 5% de cet élément est nécessaire pour dissoudre assez d'azote et garantir à l'acier une structure austénitique. La limite supérieure de 9% de la teneur en manganèse dans la composition de l'acier de l'invention et liée à l'utilisation, dans l'élaboration de l'acier selon l'invention, de ferro-manganèse carburé, de préférence à du ferro-manganèse affiné. L'effet du manganèse sur la proportion en ferrite est constant pour des teneurs comprises entre 5% et 9%. En outre, on doit également limiter la teneur en manganèse pour éviter de détériorer la ductilité à chaud.

Le silicium est volontairement limité à moins de 1%, et, de préférence à moins de 0,7% pour éviter la formation de ferrite et pour avoir un comportement satisfaisant de l'acier au décapage. La teneur minimale de 0,1% est nécessaire dans l'élaboration et une teneur minimale de 0,5% est préférable pour éviter la formation d'oxyde de type olivine. En effet, lors de la transformation de l'acier par laminage à chaud, il se forme sur un acier selon l'invention et ne comportant qu'une faible teneur en silicium, par exemple moins de 0,5%, des oxydes du type olivine (FeO/SiO2 /MnO) à bas point de fusion.

Pendant l'opération de laminage à chaud, il se forme, si la teneur en silicium est inférieure à 0,5%, une zone mixte à matrice métallique contenant ces oxydes à l'état liquide, ce qui entraîne un mauvais état de surface sur la bande d'acier notamment après décapage.

Pour éviter la formation de ces oxydes, à bas point de fusion, on a constaté qu'il fallait enrichir la composition de l'acier en silicium

5

10

15

20

25

au delà de 0,5%. On forme alors des oxydes à point de fusion plus élevé qui ne posent plus de problème d'état de surface lors du laminage à chaud.

Le silicium est limité à une teneur inférieure à 2%, et, de préférence à 1% car compte tenu des autres éléments de la composition, il ne contribue pas, lorsque sa teneur est plus élevée, à l'obtention d'une structure austénitique.

Le nickel est un élément essentiel des aciers austénitiques en général, et le problème posé de l'invention est notamment l'obtention d'un acier austénitique contenant peu de nickel, élément cher, de prix très variable, incontrôlable, qui, du fait des fluctuations de prix, perturbe le bon fonctionnement de l'entreprise chargée de l'élaboration de l'acier. Le nickel a aussi l'inconvénient d'augmenter la sensibilité à la corrosion sous tension des aciers austénitiques. Nous avons également constaté que la limitation en nickel permettait l'élaboration d'une nouvelle génération d'acier comportant des propriétés améliorées comme il sera décrit ci-dessous.

Une teneur en chrome supérieure à 13%, et, de préférence à 15%, est nécessaire pour garantir une résistance à la corrosion de l'acier inoxydable.

La limite de la teneur en chrome à 19%, et de préférence à 17%, est liée au fait que l'acier selon l'invention doit rester avec une teneur en ferrite inférieure à 5% aprés le traitement d'hypertrempe. Des teneurs en chrome supérieures à 19% entraînent des teneurs en ferrite trop importantes qui ne garantissent pas un allongement en traction suffisant.

Pour garantir une structure de type austénitique du fait de la réduction de la teneur en nickel, il faut un minimum de 1% de cuivre. Au delà d'une teneur de 4% de cuivre, la forgeabilité de l'acier se détériore fortement et la transformation à chaud dudit acier devient difficile. Le cuivre a un effet austénitisant égal à environ 40 /6 de celui du nickel.

15

20

25

Pour garantir également la structure de type austénitique de l'acier selon l'invention, une teneur d'au moins 0,1% d'azote est demandée. Au delà d'une teneur de 0,4% d'azote, il se forme au sein de l'acier, pendant la solidification, des bulles de ce gaz dites « soufflures ».

La teneur en azote nécessaire peut être élevée lorsque l'on introduit dans la composition de l'acier, pour l'amélioration de la résistance à la corrosion, du molybdène avec des teneurs inférieures à 2%. Des teneurs en molybdène supérieures à 2% nécessitent un apport supérieur à 0,4% en azote pour éviter la présence de ferrite, ce qui n'est pas réalisable lors d'une élaboration de l'acier à la pression normale.

La composition de l'acier selon l'invention contient du bore dans une proportion comprise entre 5 10-4% et 50 10-4%. L'apport du bore dans la composition améliore de façon conséquente la ductilité à chaud, notamment entre 900°C et 1150°C, comme matérialisé par les caractéristiques en striction en traction à chaud en fonction de la température. Au delà de 50.10-4% de bore, il se produit un abaissement trop important du point de brûlure, c'est-à-dire qu'il y a un risque de formation de plages de métal liquide au réchauffage avant laminage.

Le soufre est introduit dans l'acier dans une proportion inférieure à 0,01% pour assurer à l'acier une tenue satisfaisante à la corrosion par piqûre. De préférence, la teneur en soufre est inférieure à 20.10-4%, ce qui améliore notablement la ductilité à chaud à 1000°C et au delà.

La basse teneur en soufre peut être obtenue par l'utilisation contrôlée de calcium et d'aluminium générant des teneurs finales en aluminium de 0,01 à 0,03% et des teneurs en calcium de 5.10⁻⁴% à 20.10⁻⁴%.

5

10

15

20

25

En outre, l'aluminium est volontairement limité à 0,030% pour éviter la formation de nitrures d'aluminium qui, lors de traitement thermique, tendent à limiter la croissance des grains.

L'oxygène doit être maintenu à un bas niveau de 100.10⁻⁴%, et, de préférence à un niveau inférieur à 60.10⁻⁴% pour pouvoir désulfurer le bain d'acier en fusion et obtenir une basse teneur en soufre.

La teneur en phosphore est limitée à 0,05%, comme dans la plupart des aciers inoxydables austénitiques pour limiter les ségrégations lors de la solidification des soudures et les phénomènes de déchirure à chaud qui peuvent en résulter lors du refroidissement de celles-ci.

L'acier selon l'invention est comparé, dans la description, à un acier de type AISI 304 dit de «référence ». La composition de l'acier selon l'invention est présentée dans les tableaux 1 et 2 de l'annexe 1 ci-après, pages 14 et 15.

Dans la description, les compositions de l'acier selon l'invention sont marquées d'un astérisque.

Le tableau 3 suivant présente pour différents aciers, les valeurs des indices IF₁, IF₂ et IS calculées.

| T | ٦, | h | ما | _ | | . 3. | |
|---|----|----|-----|---|---|------|--|
| ı | ~ | IJ | 163 | ы | u | .5. | |

| | Acier | IF ₁ | IF ₂ | IS. |
|----|--------------|-----------------|-----------------|-------|
| | * 567 | 5,1 | 6,3 | 5,1 |
| | *569 | 0,9 | 3,6 | 15,1 |
| 25 | 570 | 43,6 | 25,7 | 15,1 |
| | 571 | 25,1 | 18,3 | 5,6 |
| | 572 | 19,0 | 12,1 | 75,9 |
| | *574 | 2,7 | 5,7 | 2,8 |
| | 576 | 25,4 | 16,8 | 5,9 |
| 30 | * 577 | 13,1 | 12,8 | - 4,9 |
| • | 578 | 2,9 | 4,9 | 32,4 |
| | * 579 | - 0,9 | 2,4 | 1,5 |

10

15

| *58 0 | 8,6 | 9,0 | 3,7 |
|------------------|---|--|---|
| *583 | - 0,2 | 4,4 | 4,1 |
| *584 | 5,7 | 7,5 | 4,3 |
| * 585 | - 0,6 | 2,4 | 1,7 |
| * 587 | 0,9 | 0,5 | - 1,9 |
| *588 | 11,8 | 11,8 | - 2,1 |
| *590 | 7,5 | 9,5 | 4,0 |
| *592 | - 0,8 | 2,2 | - 2,6 |
| *594 | 1,5 | 0,5 | - 4,4 |
| *596 | - 0,7 | 2,5 | - 4,8 |
| *653 | 6,5 | 7,9 | 4,2 |
| *654 | 6,3 | 7,9 | 4,3 |
| 662 | 24,2 | 17,6 | 7,6 |
| 665 | 23,8 | 16,0 | 7,1 |
| 667 | 40,4 | 24,5 | 13,7 |
| * 720 | 0,3 | 4,1 | - 4,8 |
| *723 | 3,5 | 6,0 | 7,1 |
| 768 | 0,2 | 3,6 | 3,4 |
| * 769 | 8,0 | 4,1 | 5,8 |
| * 771 | 2,6 | 5,5 | 5,1 |
| 774 | - 0,4 | 3,0 | 0,3 |
| * 775 | 1,6 | 4,5 | 5,8 |
| *78 3 | 1,0 | 4,3 | 4,9 |
| | *583 *584 *585 *587 *588 *590 *592 *594 *596 *653 *654 662 665 667 *720 *723 768 *769 *771 774 *775 | *583 -0,2 *584 5,7 *585 -0,6 *587 0,9 *588 11,8 *590 7,5 *592 -0,8 *594 1,5 *596 -0,7 *653 6,5 *654 6,3 662 24,2 665 23,8 667 40,4 *720 0,3 *723 3,5 768 0,2 *769 0,8 *771 2,6 774 -0,4 *775 1,6 | *583 -0,2 4,4 *584 5,7 7,5 *585 -0,6 2,4 *587 0,9 0,5 *588 11,8 11,8 *590 7,5 9,5 *592 -0,8 2,2 *594 1,5 0,5 *596 -0,7 2,5 *653 6,5 7,9 *654 6,3 7,9 665 23,8 16,0 667 40,4 24,5 *720 0,3 4,1 *723 3,5 6,0 768 0,2 3,6 *769 0,8 4,1 *771 2,6 5,5 774 0,4 3,0 *775 1,6 4,5 |

Le tableau 4 présente les valeurs mesurées de IF₂, IF₁, ainsi que le taux de martensite IS mesuré formé après une déformation de 30% en traction.

Tableau 4.

| | ACIER | IF2 | IF1 | % de ferrite | % de martensite |
|----|--------------|-----|-----|--------------|-----------------|
| 30 | | | | après | après |
| | | | | Hypertrempe | traction. |
| | * 567 | 2,7 | 9,9 | 0,2 | 2,6 |
| | *569 | 0.7 | 0.3 | 0,2 | 13,3 |

7,0

| | • | | | 9 | • |
|-----|------------|------|------|------|------|
| | 570 | 17,1 | 42,8 | 0,2 | |
| | 571 | 9,9 | 25,5 | 10,9 | • |
| | 572 | 6,7 | 21,0 | 4,4 | 75,8 |
| | *574 | 0,9 | 1,4 | 0,2 | 1,2 |
| . 5 | 576 | 9,1 | 25,6 | 8,6 | • |
| | *577 | 4,9 | 12,0 | 4,6 | 1,2 |
| | 578 | 0,7 | 1,3 | 0,3 | 37,8 |
| | *579 | 0,2 | 0.2 | 0,2 | 0,4 |
| | *580 | 3,4 | 9,0 | 0,6 | 2,6 |
| 10 | *583 | 8,0 | 0,8 | 0,2 | 0,1 |
| | *584 | 2,0 | 6,8 | 0,3 | 1,5 |
| | *585 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,3 |
| | *587 | 0,2 | 0.2 | 0,2 | 0,9 |
| | *588 | 3,9 | 12,9 | 2,9 | - |
| 15 | *590 | 2,2 | 7,0 | 0,2 | 2,4 |
| | *592 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,4 |
| | *594 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| | *596 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0.2 |

Propriété à chaud de l'acier selon l'invention.

3.7

3,3

*671

25

La ductilité à chaud a été mesurée par des tests de traction à chaud. Les mesures ont été réalisées sur un acier brut de solidification et sur un acier corroyé et recuit.

L'acier corroyé est obtenu par forgeage à une température de départ de 1250°C. L'acier subit ensuite un recuit à une température de 1100°C pendant 30 mn. Le cycle thermique du test de traction comprend une montée en température à 1240°C avec une vitesse de 20°C/s, un maintien à la température de 1240°C pendant une minute et une descente à une vitesse de 2°C/s jusqu'à la température de déformation. On mesure la striction diamétrale qui correspond au rapport, exprimé en %, de la différence entre diamètre initial et diamètre final par le diamètre initial.

La figure unique présente des caractéristiques de striction en fonction de la température de déformation pour les aciers 769-(B) et 771-(C) selon l'invention comparés aux aciers 774-(D) bas soufre, 768-(A) sans bore et à l'acier 671 dit «de référence » (AISI 304).

L'acier 768-(A) à 30 10-4% de soufre sans bore présente une ductilité à chaud nettement plus faible que l'acier de référence. Il en est de même pour l'acier 774-(D) à 9.10-4% de soufre sans bore. L'addition de bore améliore, comme présenté sur la figure, la ductilité entre 900°C et 1050°C.

On remarque, en outre, qu'en présence de bore, l'acier 771-(C) ayant une teneur en soufre inférieure à 20.10⁻⁴% présente une meilleure caractéristique en ductilité à chaud dans tout le domaine de température compris entre 900°C et 1250°C et se rapproche en ductilité de l'acier de référence 671.

- Propriétés mécaniques, à température ambiante de l'acier selon l'invention.

Les propriétés mécaniques ont été évaluées sur un acier corroyé recuit. Le corroyage est effectué par forgeage à partir de 1250°C. L'acier subit ensuite un recuit à une température de 1100°C pendant 30 mn en bain de sel. Les éprouvettes de test de traction utilisées sont des éprouvettes de fût de section circulaire ayant un diamètre de 5 mm et une longueur de 50 mm. Elles sont soumises à une vitesse de traction de 20 mm/minute. Les aciers selon l'invention présentent un allongement compris entre 55% et 67%. A titre de comparaison, le tableau 5 suivant présente les caractéristiques mesurées de l'acier selon l'invention, d'aciers à basse teneur en nickel hors invention et d'un acier de référence de type AISI 304.

Tableau 5.
Propriété mécaniques.

| Coulée | RPO.2 (Mpa) | Rm (Mpa) | Α% | <u>d(ln(σ)</u> d(ln(ε) |
|--------|-------------|----------|------|---------------------------|
| *567 | 282 | 623 | 66.0 | 0.479 |
| *569 | 309 | 747 | 62.7 | 0.615 |

10

15

20

| | | • | | |
|--------------|-----|------|------|-------|
| 570 | 393 | 657 | 54.8 | 0.319 |
| 571 | 376 | 703 | 57.5 | 0.395 |
| 572 | 294 | 1010 | 33.7 | · |
| *574 | 323 | 679 | 66.0 | 0.483 |
| 576 | 340 | 641 | 57.5 | 0.351 |
| *577 | 348 | 688 | 59.4 | 0.395 |
| 578 | 331 | 800 | 55.9 | 0.59 |
| * 579 | 343 | 690 | 62.5 | 0.438 |
| *580 | 330 | 681 | 61.9 | 0.42 |
| *583 | 345 | 651 | 58.8 | 0.378 |
| *584 | 325 | 686 | 64.2 | 0.454 |
| *585 | 342 | 679 | 61.3 | 0.403 |
| *587 | 287 | 528 | 62.0 | 0.434 |
| *588 | 365 | 705 | 57.6 | 0.357 |
| *590 | 380 | 757 | 62.9 | 0.457 |
| *592 | 330 | 660 | 60.6 | 0.397 |
| *594 | 266 | 599 | 58.5 | 0.387 |
| * 596 | 316 | 660 | 63.7 | • |
| *654 | 341 | 700 | 65.0 | 0.467 |
| 662 | 375 | 830 | 42.4 | |
| 665 | 378 | 677 | 58.5 | 0.359 |
| 667 | 375 | 700 | 61.4 | 0.423 |
| 671 | 232 | 606 | 67.0 | 0.587 |
| AISI 304 | 230 | 606 | 67 | - |
| | | | | |

Le taux de martensite après 30% de déformation vraie en traction a été mesuré (tableau 4) : Pour l'acier selon l'invention, il est inférieur à 20%.

Aucune trace de martensite ϵ n'a été observée sur les éprouvettes de l'acier selon l'invention déformées à rupture. Les aciers selon l'invention dont l'indice IS est inférieur à 20 et dont l'indice IF $_1$ est inférieur à 20 présentent un allongement en traction supérieur à 55% après transformation telle que définie ci-dessus. Un tel allongement est nécessaire pour obtenir une ductilité à froid adéquate.

-Résistance à la corrosion.

Dans le domaine de la corrosion intergranulaire, un test suivant la norme ASTM 262 E a été effectué sur des aciers comportant des teneurs en carbone et azote variables. Les aciers sur lesquels le test

5

est pratiqué sont des aciers mis sous forme d'une bande laminée à chaud de 3 mm d'épaisseur et recuite à 1100°C (hypertrempe).

Les aciers subissent ensuite un des deux traitements de sensibilisation qui suivent:

a) un recuit à 700°C pendant 30 mn suivi d'une trempe à l'eau ou,

b) un recuit à 650°C pendant 10 mn suivi d'une trempe à l'eau. Les résultats du test sont présentés sur le tableau 6 suivant : Tableau 6.

| 10 | | | а | • | | . b | |
|----|-------|-----------|--------------|-----------|-----------|---------------|-----------|
| | Acier | 700°C/30 | mn + tremp | e à l'eau | 650°C/30 | mn + tremp | e à l'eau |
| | | Perte de | fissures | Test | Perte de | fissures | Test |
| | | masse (mg |) <i>µ</i> m | | masse (mg | j) <i>μ</i> m | |
| | | | | | | | |
| 15 | 721 | 4,6 | 0 | Bon | 2,7 | - | Bon |
| | 567 | 4,8 | 20 | Bon | - | - | Bon |
| | 592 | 4,95 | 65 | Bon | - | - | Bon |
| | 584 | 27,7 | 2500 | Mauvais | 3,3 | 0 | Bon |
| | 594 | 70,6 | 2500 | Mauvais | 5,4 | 22 | Mauvais |
| 20 | 596 | 68,9 | 2500 | Mauvais | 9,4 | 1250 | Mauvais |

Les aciers hors invention, comportant plus de 0,1% de carbone, comme les aciers 594 et 596, ne présentent pas de caractéristiques acceptables.

Les aciers selon l'invention qui contiennent dans leur composition moins de 0,1% de carbone, comme les aciers 567, 592, 584, sont comparables en terme de corrosion intergranulaire, à l'acier AISI 304 pour le test b.

Seuls, les aciers selon l'invention contenant dans leur composition moins de 0,080% de carbone sont comparables à l'acier AISI 304 pour le test a. La teneur de carbone selon l'invention est

25

30

donc limitée à moins de 0,1%, et, de préférence limitée à moins de 0,08%.

14 ANNEXE 1

| Bore | mdd | 12 | 22 | \$\$ | \$\$ | 27 | 13 | \$\$ | 61 | S | 61 | 23 | 13 | 22 | 15 | 12 | 15 | 26 | 26 | 23 | 19 |
|---------|------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------------|--------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|--------|
| | | - | - | ├ | - | _ | _ | - | _ | - | | - | 2 | | 000 | 6 | 4 | 9 | | - | 2 |
| Õ | uidd | 8 | 4 | 85 | 8 | 42 | 28 | 8 | 9 | 6 | 59 | 30 | 32 | 31 | 28 | 39 | 4 | 36 | 4 | 6 | 45 |
| Ca | md | 9 | 1 | <.5 | 12 | <>5× | 12 | < 5 | 9 | < 5 | ∞ | 19 | 16 | 14 | <>> | 8- | 12 | 19 | 0- | 6 | 12 |
| ₹ | % | 0.012 | 0.011 | < 0.010 | 0.026 | 0.023 | 0.011 | < 0.010 | 0.012 | 100> | 0.021 | 0.028 | 0.026 | 0.000 | 0.012 | 910.0 | 0.016 | 0.022 | 0.00 | 0.013 | 0.015 |
| රි | | 0.050 | 0.042 | 0.039 | 0.043 | 0.046 | 0.041 | 0.040 | 0.039 | 0.045 | 0.041 | 0.043 | 0.038 | 0.042 | 0.042 | 0.044 | 0.040 | 0.041 | 0.040 | 0.041 | 0.040 |
| > | | 0.081 | 0.069 | 0.076 | 0.072 | 0.072 | 0.077 | 0.071 | 0.075 | 0.072 | 0.078 | 0.078 | 0.072 | 0.074 | 0.077 | 0.074 | 0.072 | 0.076 | 0.076 | 0.075 | 0.074 |
| N2 | | 0.119 | 0.115 | 0.115 | 0.121 | 0.115 | 0.125 | 0.123 | 0.118 | 0.204 | 0.210 | 0.215 | 0.214 | 0.167 | 0.212 | 0.206 | 0.211 | 0.215 | 0.202 | 0.215 | 0.130 |
| Q, | | 0.023 | 0.023 | 0.024 | 0.023 | 0.023 | 0.025 | 0.023 | 0.024 | 0.025 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.025 | 0.023 | 0.023 | 0.024 | 0.024 | 0.024 |
| S | mdd | 25 | 21 | 32 | 6 | 12 | 15 | 21 | 27 | 26 | 22 | ∞ | 10 | 15 | 34 | 61 | 14 | 6 | 24 | 20 | 61 |
| Cn | | 2.953 | 2.413 | 2.421 | 2.997 | 2.405 | 2.999 | 3.007 | 2.407 | 3.004 | 2.410 | 2.409 | 5.999 | 2.702 | 2.434 | 3.020 | 3.027 | 2.420 | 3.009 | 3.002 | 3.014 |
| Mo | | 0.033 | 0.048 | 0.046 | 0.045 | 0.044 | 0.046 | 0.038 | 0.046 | 0.047 | 0.049 | 0.052 | 0.051 | 0.037 | 0.046 | 0.046 | 0.048 | 0.044 | 0.045 | 0.046 | 0.045 |
| ర | | 15.230 | 15.270 | 17.170 | 17.450 | 15.300 | 15.240 | 17.330 | 17.360 | 15.420 | 15.410 | 17.420 | 17.310 | 16.280 | 15.440 | 15.230 | 17.070 | 17.420 | 15.380 | 15.280 | 15.280 |
| ž | | 1.586 | 1.621 | 0.501 | 0.493 | 0.495 | 0.497 | 1.623 | 1.628 | 0.503 | 0.503 | 1.624 | 1.619 | 1.067 | 1.629 | 1.633 | 0.532 | 0.496 | 1.606 | 1.627 | 1.622 |
| Mn | | 8.500 | 6.509 | 8.583 | 6.490 | 6.469 | 8.482 | 6.480 | 8.508 | 6.469 | 8.513 | 6.427 | 8.528 | 7.466 | 8.479 | 6.535 | 8.440 | 6.476 | 8.485 | 8.498 | 8.556 |
| S; | | 0.408 | 0.406 | 0.398 | 0.376 | 0.389 | 0.425 | 0.390 | 0.421 | 0.396 | 0.429 | 0.414 | 0.391 | 0.398 | 0.404 | 0.378 | 0.381 | 0.429 | 0.429 | 0.404 | 0.398 |
| ၁ | | 0.047 | 0.116 | 0.047 | 0.114 | 0.049 | 0.117 | 0.048 | 0.116 | 0.048 | 0.114 | 0.051 | 0.115 | 0.081 | 0.044 | 0.113 | 0.050 | 0.114 | 0.046 | 0.107 | 0.116 |
| Coulée | | * 567 | £ 269 | 570 | 571 | 572 | * 574 | 276 | £211 | 578 | * 579 | * 580 | * 583 | * 584 | * 585 | * 587 | * 588 | * 590 | * 592 | * 594 | \$ 596 |

15 ANNEXE 2

| | - | | | | | | _ | | _ | • | 1 | _ | | $\overline{}$ | 1 | | | | |
|--------|------|--------|--------|---------|---------|---------|--------|--------------|----------|--------|-----------|-------------|--------|---------------|---------|---------|------------|---------|---------|
| Bore | undd | 18 | 21 | - 18 | < < | 12 | 70 | .23 | \$ \$ | 25 | 62 | \$ | ನ | <u>~</u> | \$\$ | <5 | \$\$ | \$ | < 5 |
| 0, | mdd | 47 | 43 | 59 | 78 | 19 | 25 | 39 | 55 | 42 | 38 | 8 | 41 | 19 | 62 | 28 | 59 | 65 | 64 |
| Ca | mdd | 5 | 7 | <5 | < 5 | \$> | 13 | 14 | <5> | 9 | 17 | < < < | ∞ | <5 | <5 | <5 | \$\ \$\ | <\$ | <5 |
| Æ | % | 0.012 | 0.015 | < 0.010 | < 0.010 | < 0.010 | 0.010 | 0.012 | < 0.010 | 0.015 | 0.025 | 0.010 | 0.013 | < 0.010 | < 0.010 | < 0.010 | < 0.010 | < 0.010 | < 0.010 |
| | | 0.041 | 0.041 | 0.041 | 0.042 | 0.038 | 0.040 | 0.035 | 0.039 | 0.043 | 0.042 | 0.038 | 0.041 | 0.046 | 0.029 | 0.117 | 0.117 | 0.115 | 0.000 |
| > | | 0.078 | 0.077 | 0.073 | 0.076 | 0.077 | 0.074 | 220.0 | 0.077 | 0.073 | 6.00 | 0.073 | 0.078 | 0.072 | 0.070 | 0.078 | 0.077 | 0.053 | 0.076 |
| N2 | | 0.162 | 0.162 | 0.115 | 0.117 | 0.127 | 0.202 | 0.170 | 0.200 | 0.180 | 0.170 | 0.196 | 0.181 | 0.188 | 0.166 | 0.048 | 0.043 | 0.041 | 0.035 |
| ď | | 0.024 | 0.022 | 0.024 | 0.027 | 0.021 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.027 | 0.029 | 0.026 | 0.026 | 0.023 | 0.023 | 0.016 | 0.018 | 0.019 | 0.022 |
| S | mdd | 35 | 32 | 7 | 11 | 7 | 29 | 27 | 30 | 35 | 6 | 6 | 32 | 64 | 28 | 52 | 10 | 36 | 22 |
| r | | 2.678 | 169.7 | 3.018 | 3.018 | 2.390 | 3.049 | 3.022 | 3.036 | 3.006 | 3.021 | 3.015 | 3.022 | 3.029 | 0.082 | 0.200 | 0.210 | 0.213 | 0.102 |
| Mo | | 0.049 | 0.045 | 0.044 | 0.043 | 0.470 | 0.047 | 0.051 | 0.049 | 0.052 | 0.048 | 0.049 | 0.049 | 0.051 | 0.104 | 0.201 | 0.207 | 0.199 | 0.025 |
| ඊ | | 16.330 | 16.320 | 17.260 | 17.140 | 17.260 | 16.410 | 15.460 | 15.280 | 15.130 | 15.340 | 15.270 | 15.280 | 15.260 | 16.270 | 18.050 | 18.080 | 18.230 | 16.400 |
| Z | | 1.060 | 1.062 | 0.491 | 1.611 | 0.477 | 1.665 | 0.557 | 0.512 | 0.508 | 0.487 | 0.792 | 0.492 | 0.488 | 4.217 | 8.550 | 8.625 | 8.577 | 0.156 |
| Mn | | 7.476 | 7.454 | 6.448 | 6.495 | 8.469 | 8.425 | 8.311 | 8,522 | 8.552 | 809.8 | 8.548 | 8.523 | 8.542 | 688.9 | 1.510 | 1.417 | 1.414 | 0.437 |
| Si | | 0.420 | 0.432 | 0.432 | 0.468 | 0.470 | 0.419 | 0.415 | 0.758 | 0.788 | 0.787 | 0.762 | 0.372 | 0.704 | 0.470 | 0.393 | 0.424 | 0.385 | 0.322 |
| ပ | | 0.084 | 0.084 | 0.114 | 0.051 | 0.051 | 0.068 | 0.069 | 0.071 | 0.075 | 0.075 | 0.075 | 0.071 | 0.071 | 0.094 | 0.035 | 0.037 | 0.037 | 0.044 |
| Coulée | | * 653 | *654 | 799 | 999 | 199 | * 720 | * 723 | 392 | 694 + | * 771 | 774 | * 775 | * 783 | 0/9 | 671 | 672 | 721 | 766 |

Les coulées précédées de * sont selon l'invention

REVENDICATIONS

1. Acier inoxydable austénitique comportant une teneur très faible en nickel, caractérisé en la composition pondérale suivante :

5 carbone < 0,1%

0.1% < silicium < 1%

5% < manganèse < 9%

0.1 < nickel < 2%

13% < chrome < 19%

1% < cuivre < 4%

0.1% < azote < 0.40%

5.10-4% < bore < $50.10^{-4}\%$

phosphore < 0,05%,

soufre < 0.01%.

15

25

10

2. Acier austénitique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition satisfait à la relation utilisant un indice ferritique IF1:

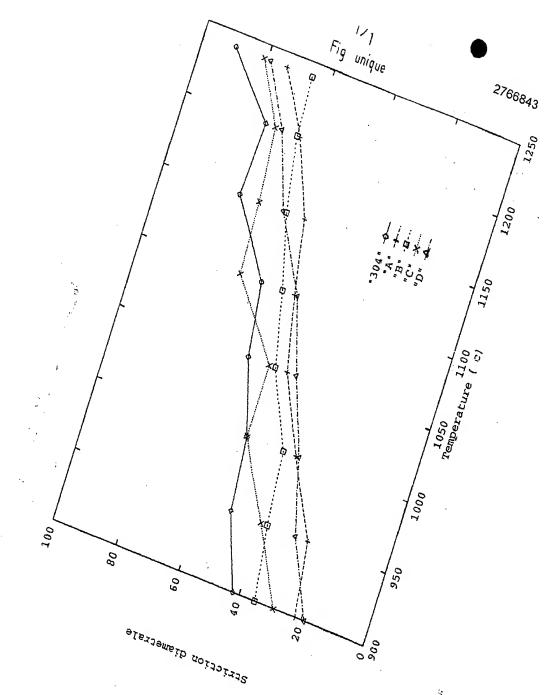
IF₁ = 0,034
$$x^2$$
 + 0,284 x - 0,347 < 20 avec
20 x = 6,903.[- 6,998 + Cr% - 0,972.(Ni% + 20,04.C% + 21,31.N% + 0,46.Cu% + 0,08.Mn%)].

3. Acier austénitique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition satisfait à la relation suivante utilisant un indice de stabilité martensitique IS:

IS =
$$0.0267.x^2 + 0.4332 x - 3.1459 < 20 \text{ avec}$$
,
 $x = 250.4 - 205.4.C\% - 101.4.N\% - 7.6.Mn\% - 12.1.Ni\% - 6.1.Cr\% - 13.3.Cu\%$.

4. Acier austénitique selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte dans sa composition moins de 1% de nickel.

- 5. Acier austénitique selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte dans sa composition de 15% à 17% de chrome.
- 6. Acier austénitique selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte dans sa composition moins de 0,08% de carbone.
 - 7. Acier austénitique selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte dans sa composition de 0,5% à 0,7% de silicium.
 - 8. Acier austénitique selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte en outre dans sa composition moins de 2% de molybdène.
- 9. Acier austénitique selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte en outre dans sa composition moins de 0,0020% de soufre.
- 10. Acier austénitique selon les revendications 1 à 3, caractérisé 20 en ce qu'il comporte en outre dans sa composition de 0,010% à 0,030% d'aluminium et de 5.10⁻⁴% à 20 10⁻⁴% de calcium.



BN SDOCIO: 4FR STEGBARA 1 1 2

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base de dernières revendications déposées avant le commencement de la r cherche

N° d'enregistrement national

FA 546619 FR 9709617

| | JMENTS CONSIDERES COMME I | | de la demande | |
|--------------------------------|---|--------------------------------------|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de des parties pertinentes | besoin, | examinée | |
| Х | FR 2 074 865 A (NISSHIN STE *Revendications 2,4;page 4, 1.30-39;page 5,1.12-17;Table NY-7* | 1.20-24 et | 1,8 | |
| A | SU 538 055 A (GRIKUNOV ET Al * le document en entier * | L.) | 1,5,8 | |
| A | FR 2 071 667 A (NISSHIN STER * revendications 1-4 * | EL CO LTD) | 1 | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.) |
| | , | | | C22C |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | chèvement de la recherche | | Examinateur |
| | 7 | avril 1998 | Li | ppens, M |
| X:par Y:par aut A:per | CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES ticulièrement pertinent à lui seul ticulièrement pertinent en combinaison avec un re document de la même catégorie tinent à l'encontre d'au moins une revendication arrière-plan technologique général | E : document de t à la date de dé | pôt et quí n'a été p 'à une date postér mande | d'une date antérieure sublié qu'à cette date |